

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-220530

(43)Date of publication of application : 09.08.2002

(51)Int.Cl.

C08L 71/00  
C08G 65/40  
C08G 65/48  
C08J 5/18  
C08L 9/02  
C08L 21/00

(21)Application number : 2001-019377

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 29.01.2001

(72)Inventor : GOTO KOHEI  
TAKAHASHI MASAYUKI  
ONOE KOICHI  
YAMAKAWA YOSHITAKA

## (54) SULFONATED POLYMER COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film (proton-conductive material) which has improved toughness in comparison with a film formed only from a sulfonated aromatic polymer without deteriorating proton conductivity.

SOLUTION: This sulfonated polymer composition is characterized by containing (A) a sulfonated aromatic polymer, (B) a cross-linked rubber, (C) an organic solvent as main components. And, a film is obtained by casting and drying the composition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-220530

(P2002-220530A)

(43) 公開日 平成14年8月9日 (2002.8.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 L 71/00		C 0 8 L 71/00	Y 4 F 0 7 1
C 0 8 G 65/40		C 0 8 G 65/40	4 J 0 0 2
65/48		65/48	4 J 0 0 5
C 0 8 J 5/18	C E Z	C 0 8 J 5/18	C E Z
C 0 8 L 9/02		C 0 8 L 9/02	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-19377(P2001-19377)

(22) 出願日 平成13年1月29日 (2001.1.29)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 後藤 幸平

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 高橋 昌之

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホン化ポリマー組成物

(57) 【要約】

【課題】 プロトン伝導性を損なうことなく、スルホン化芳香族ポリマーのみからなる膜に比べて靱性を改善したフィルム (プロトン伝導材料) を提供する。

【解決手段】 (A) スルホン化芳香族ポリマー、

(B) 架橋ゴム、および (C) 有機溶媒を主成分とするスルホン化ポリマー組成物、ならびに、この組成物を流延・乾燥して得られるフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) スルホン化芳香族ポリマー、  
(B) 架橋ゴム、および (C) 有機溶剤を含有することを特徴とするスルホン化ポリマー組成物。

【請求項2】 (A) スルホン化芳香族ポリマーが、ポリアリーレンエーテルのスルホン化物およびポリアリーレンのスルホン化物もしくはいずれか一方である請求項1記載のスルホン化ポリマー組成物。

【請求項3】 (B) 架橋ゴムが、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体の架橋物である請求項1記載のスルホン化ポリマー組成物。

【請求項4】 (B) 架橋ゴムが、(A) スルホン化芳香族ポリマー中に、粒子状に分散している請求項1記載のスルホン化ポリマー組成物。

【請求項5】 請求項1～4いずれか1項記載のスルホン化ポリマー組成物を基材に塗布し、乾燥してなるフィルム。

【請求項6】 請求項5記載のフィルムからなるプロトン伝導材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、スルホン化ポリマー組成物、さらに詳細には、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに利用可能なプロトン伝導膜に有用なスルホン化ポリマー組成物、およびこの組成物を用いたプロトン伝導材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電解質は、通常、(水) 溶液で用いられることが多い。しかし、近年、これを固体系に置き替えていく傾向が高まってきている。その第1の理由としては、例えば、上記の電気・電子材料に応用する場合のプロセッシングの容易さであり、第2の理由としては、軽薄短小・高電力化への移行である。従来、プロトン伝導性材料としては、無機物からなるもの、有機物からなるものの両方が知られている。無機物の例としては、例えば水和化合物であるリン酸ウラニルが挙げられるが、これら無機化合物は界面での接触が充分でなく、伝導層を基板あるいは電極上に形成するには問題が多い。

【0003】 一方、有機化合物の例としては、いわゆる陽イオン交換樹脂に属するポリマー、例えばポリスチレンスルホン酸などのビニル系ポリマーのスルホン化物、ナフィオン(デュボン社製)を代表とするパーフルオロアルキルスルホン酸ポリマー、パーフルオロアルキルカルボン酸ポリマーや、ポリベンズイミダゾール、ポリエーテルエーテルケトンなどの耐熱性高分子にスルホン酸基やリン酸基を導入したポリマー [Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, p. 2490~2492 (1993)、Polymer

Preprints, Japan, Vol. 43, No. 3, p. 735~736 (1994)、Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 730 (1993)] などの有機系ポリマーが挙げられる。

【0004】 これら有機系ポリマーは、通常、フィルム状で用いられるが、溶媒に可溶性であること、または熱可塑性であることを利用し、電極上に伝導膜を接合加工できる。しかしながら、これら有機系ポリマーの多くは、プロトン伝導性がまだ充分でないことに加え、耐久性や高温(100℃以上)でプロトン伝導性が低下してしまうことや、湿度条件下の依存性が大きいこと、あるいは電極との密着性が充分満足のいくものとはいえなかったり、含水ポリマー構造に起因する稼働中の過度の膨潤による強度の低下や形状の崩壊に至るといった問題がある。したがって、これらの有機ポリマーは、上記の電気・電子材料などに応用するには種々問題がある。

【0005】 さらに、米国特許第5,403,675号明細書では、スルホン化された剛直ポリフェニレンからなる固体高分子電解質が提案されている。このポリマーは、芳香族化合物を重合して得られるフェニレン連鎖からなるポリマー(同明細書カラム9記載の構造)を主成分とし、これをスルホン化剤と反応させてスルホン酸基を導入している。しかしながら、スルホン酸基の導入量の増加によって、プロトン伝導度も向上するものの、得られるスルホン化ポリマーの機械的性質を著しく損なう結果となる。そのため、優れた機械的性質を維持し、かつプロトン伝導性を発現する適正なスルホン化濃度を調整する必要がある。実際、このポリマーでは、スルホン化が進行しすぎて、適正なスルホン酸基の導入量を制御するのは非常に困難である。

【0006】 一方、ポリエーテル系のスルホン化物として、主鎖の芳香環にスルホン酸基を導入したスルホン化ポリエーテルケトンとその高分子電解質の応用が既に知られている(特開平6-49202号公報、特表平11-502245号公報、特表平11-502249号公報)。しかしながら、これらのスルホン化を調製する方法では、

(1) 主鎖の芳香環の反応性は低いために濃硫酸ではスルホン化が進行せず、そのためスルホン化の反応系においては濃硫酸にさらに無水硫酸を加えた条件の厳しい反応方法を選択する必要があること。

(2) 主鎖にスルホン酸基を導入するため、導入スルホン酸基量に制限があり、プロトン伝導膜の高性能化に限界があること。

(3) 主鎖にスルホン酸基を多く導入出来る化学構造としても、スルホン酸基の導入によって、主鎖の分子運動が抑制されるため、その結果、スルホン酸基濃度の高いスルホン化重合体からなる伝導膜は脆性的な材料となり、加工性に制限が生じる可能性がある。

【0007】さらに、伝導性付与のために、ポリアリーレンなどの剛直な（脆性的な）芳香族系ポリマーにスルホン酸基を導入すると、得られるスルホン化ポリマーも脆性的なフィルムになる。脆性的なフィルムは、加工性に問題があり、加工条件が限定されるので、燃料電池の組み込みの歩留まりが低いことに繋がる。

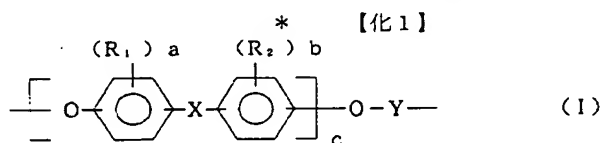
【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、得られるフィルムなどのプロトン伝導材料のプロトン伝導性を損なうことなく、機械的性質の改良されたスルホン化ポリマー組成物を提供することをその目的とする。

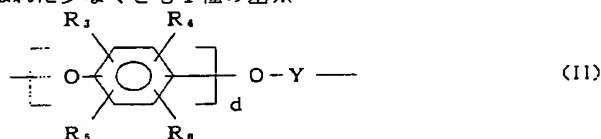
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) スルホン化芳香族ポリマー、(B) 架橋ゴム、および (C) 有機溶剤を含有することを特徴とするスルホン化ポリマー組成物に関する。上記(A) スルホン化芳香族ポリマーとしては、ポリアリーレンエーテルのスルホン化物およびポリアリーレンのスルホン化物もしくはいずれか一方が挙げられる。また、上記(B) 架橋ゴムとしては、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体の架橋物が好ましい。また、上記(B) 架橋ゴムは、(A) スルホン化芳香族ポリマー中に、粒子状に分散していることが好ましい。次に、本発明は、上記スルホン化ポリマー組成物を基材に塗布し、乾燥してなるフィルムに関する。次に、本発明は、上記のフィルムからなるプロトン伝導材料に関する。

【0010】



【0014】〔式(I)中、Xは電子吸引性の2価の基、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は水素原子または1価の炭化水素基、aおよびbは4以下の整数、cは0または1、Yは下記式(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種の基※



【0016】〔式(II)中、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>はそれぞれ同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子またはシアノ基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>の少なくとも1つはハロゲン原子またはシアノ基であり、dは1または2であり、Yは下記式(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種の基を示す。〕

【0017】

【化3】

\*【発明の実施の形態】スルホン化ポリマー組成物

本発明のスルホン化ポリマー組成物は、(A) スルホン化芳香族ポリマー、(B) 架橋ゴム、および (C) 有機溶剤を主成分としている。このため、(B) 架橋ゴムが(A) スルホン化芳香族ポリマーと均質に混和でき、かつ、(A) 成分と(B) 成分の架橋粒子とを複合化させることにより、マトリックスを連続相に維持しながら、延性化を図ることができる。従って、プロトン伝導性を損なうことなく、(A) スルホン化芳香族ポリマーからなる膜の強度・靱性を改善した複合膜が得られる。また、本発明の組成物は、(C) 有機溶剤を含有しているため、基材へのコーティングが可能であり、容易にフィルム化することができる。

【0011】(A) スルホン化芳香族ポリマー

本発明のスルホン化ポリマー組成物に用いられる(A) スルホン化芳香族ポリマーとしては、ポリアリーレンエーテルのスルホン化物や、ポリアリーレンのスルホン化物が挙げられる。以下、本発明に用いられるポリアリーレンエーテルとそのスルホン化物、ポリアリーレンとそのスルホン化物について述べる。

【0012】ポリアリーレンエーテルのスルホン化物

本発明に用いられるポリアリーレンエーテルとしては、下記式(I)または下記式(II)で表される繰り返し構造単位を有し、かつ重量平均分子量が1万～100万であるものが好ましい。

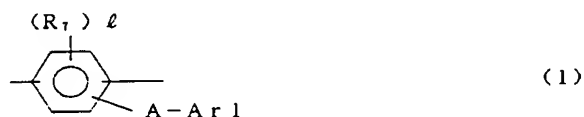
【0013】

【化1】

※を示す。〕

【0015】

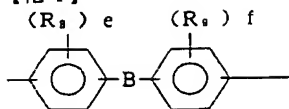
【化2】



【0018】〔式(1)中、Aは2価の有機基、もしくは直接結合、Ar 1は1価の芳香族基、R<sub>7</sub>は水素原子もしくは1価の有機基であって、1は3以下の整数を示すが、R<sub>7</sub>が水素原子以外の有機基の場合、2以下の整数を表す。〕

50 【0019】

## 【化4】

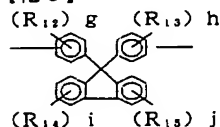


(2)

【0020】〔式(2)中、Bは-O-、-S-、-C(R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>)-、アルキレン基、アリーレン基、アルキリデン基、またはシクロアルキリデン基を示し、ここで、R<sub>10</sub>およびR<sub>11</sub>は同一または異なり、水素原子、アルキル基、またはアリーレン基を示し、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は水素原子または1価の有機基、eおよびfは4以下の整数を示し、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>およびR<sub>11</sub>の少なくとも1つは芳香族基である。〕

## 【0021】

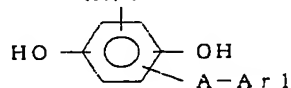
## 【化5】



(3)

【0022】〔式(3)中、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>およびR<sub>15</sub>は同一または異なり、水素原子または1価の有機基であり、g、h、i、jは4以下の整数を示す。〕

ここで、上記電子吸引性基としては、-CO-、-CONH-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub>- (ここで、pは1~10の整数 \* (R<sub>1</sub>)<sub>ℓ</sub>



(1)'

【0025】上記式(1)'で示される化合物中、Aは-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、アルキレン基などの芳香族環を有さない2価の有機基、もしくは直接結合、Ar1は1価の芳香族基、R<sub>1</sub>は水素原子もしくは1価の有機基であって、ℓは3以下の整数を示すが、R<sub>1</sub>が水素原子以外の有機基の場合、2以下の整数を表す。上記式(1)で記述できる2価のフェノール化合物として、フェノール性-OH基の結合位置は、m-位(1, 3-)、またはp-位(1, 4-)の置換位置で、具体的には、2, 4-ジヒドロキシビフェニル、2, 5-ジヒドロキシビフェニル、2, 4-ジヒドロキシ-メチルビフェニル、2, 5-ジヒドロキシ-メチルビフェニル、2, 4-ジヒドロキシ-エチルビフェニル、2, 5-ジヒドロキシ-エチルビフェニル、2, 4-ジヒドロキシ-プロピルビフェニル、2, 5-ジヒドロキシ-プロピルビフェニル、2, 4-ジヒドロキシ-ブチルビフェニル、2, 5-ジヒドロキシ-ブチルビフェニル、2, 4-ジヒドロキシ-ペンチルビフェニル、2, 5-ジヒドロキシ-ペンチルビフェニル、2, 4-ジヒドロキシ-ヘキシルビフェニル、2, 5-ジヒドロキシ-ヘキシルビフェニル、2, 4-ジヒドロキシ-ジメチルビ

\*数である)、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-COO-、-SO-および-SO<sub>2</sub>-の群から選ばれた少なくとも1種の2価の基が好ましい。本発明のポリアリーレンエーテルのスルホン化物は、スルホン化していない上記ポリアリーレンエーテルに、さらに、スルホン酸基を有するスルホン化物(以下「スルホン化物」ともいう)である。上記スルホン化物は、重合体1gあたり、1.5~3.5ミリ当量のスルホン酸基を有するものが好ましい。上記スルホン化物は、上記ポリアリーレンエーテルをスルホン化することによって製造することができる。

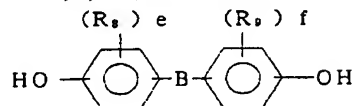
【0023】本発明に用いられるポリアリーレンエーテルは、上記式(I)または下記式(II)で表される繰り返し構造単位を有する。すなわち、本発明に用いられるポリアリーレンエーテル体は、芳香族活性ジハライド化合物(以下「芳香族活性ジハライド化合物」ともいう)と、2価のフェノール化合物(以下「2価のフェノール化合物」ともいう)を反応させることによって得られる。本発明のポリアリーレンエーテルに用いることのできる2価のフェノール化合物としては、上記式(1)~(3)'の2価の芳香族基に対応する、下記の式(1)~(3)'で表される少なくとも1種の化合物が挙げられる。

## 【0024】

## 【化6】

30 フェニル、2, 5-ジヒドロキシ-ジメチルビフェニル、2, 4-ジヒドロキシ-ジエチルビフェニル、2, 5-ジヒドロキシ-ジエチルビフェニル、2, 4-ジヒドロキシ-ジプロピルビフェニル、2, 5-ジヒドロキシ-ジプロピルビフェニル、4-ジヒドロキシ-ジブチルビフェニル、2, 5-ジヒドロキシ-ジブチルビフェニル、フェノキシヒドロキノン、フェノキシレゾルシノール、メチルフェノキシヒドロキノン、メチルフェノキシレゾルシノール、エチルフェノキシヒドロキノン、エチルフェノキシレゾルシノール、プロピルフェノキシヒドロキノン、プロピルフェノキシレゾルシノール、ブチルフェノキシヒドロキノン、ブチルフェノキシレゾルシノール、ペンチルフェノキシヒドロキノン、ペンチルフェノキシレゾルシノール、ヘキシルフェノキシヒドロキノン、ヘキシルフェノキシレゾルシノール、ジメチルフェノキシヒドロキノン、ジメチルフェノキシレゾルシノール、ジエチルフェノキシヒドロキノン、ジエチルフェノキシレゾルシノール、ジプロピルフェノキシヒドロキノン、ジプロピルフェノキシレゾルシノール、ジブチルフェノキシヒドロキノン、ジブチルフェノキシレゾルシノール、2, 4-ジヒドロ

キシベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシメチルベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシメチルベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシエチルベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシエチルベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシプロピルベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシプロピルベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシブチルベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシブチルベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシペンチルベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシヘキシルベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシヘキシルチルベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシジメチルベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシジメチルベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシジエチルベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシジプロピルベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシジブチルベンゾフェノン、フェニルチオハイドロキノン、フェニルチオレゾルシノール、メチルフェニルチオハイドロキノン、メチルフェニルチオレゾルシノール、エチルフェニルチオハイドロキノン、エチルフェニルチオレゾルシノール、プロピルフェニルチオハイドロキノン、プロピルフェニルチオレゾルシノール、ブチルフェニルチオハイドロキノン、ブチルフェニルチオレゾルシノール、ペンチルフェニルチオハイドロキノン、ペンチルフェニルチオレゾルシノール、ヘキシルフェニルチオレゾルシノール、ジメチルフェニルチオハイドロキノン、ジメチルフェニルチオレゾルシノール、ジエチルフェニルチオハイドロキノン、ジエチルフェニルチオレゾルシノール、ジプロピルフェニルチオハイドロキノン、ジプロピルフェニルチオレゾルシノール、ジブチルフェニルチオハイドロキノン、ジブチルフェニルチオレゾルシノール、4-ジヒドロキシフェニルフェニルスルホン、2, 5-ジヒドロキシフェニルフェニルスルホン、2, 4-ジヒドロキシフェニルメチルフェニルスル\*



【0027】上記式(2)'で表される2価のフェノール化合物のBは-O-、-S-、-CR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>-、アルキレン基、アリーレン基、アルキリデン基、またはシクロアルキリデン基を示し、ここで、R<sub>10</sub>およびR<sub>11</sub>は同一または異なり、水素原子、アルキル基、またはアリーレン基を示し、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は水素原子または1価の有機基、eおよびfは4以下の整数を示し、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>およびR<sub>11</sub>の少なくとも1つは芳香族基である。上記式

(2)'で記述できる2価のフェノール化合物の具体例としては、5, 5'- (1-メチルエチリデン) ビス

\*ホン、2, 5-ジヒドロキシフェニルメチルフェニルスルホン、2, 4-ジヒドロキシフェニルエチルフェニルスルホン、2, 5-ジヒドロキシフェニルエチルフェニルスルホン、2, 4-ジヒドロキシフェニルプロピルフェニルスルホン、2, 5-ジヒドロキシフェニルプロピルフェニルスルホン、2, 4-ジヒドロキシフェニルブチルフェニルスルホン、2, 5-ジヒドロキシフェニルブチルフェニルスルホン、2, 4-ジヒドロキシフェニルペンチルフェニルスルホン、2, 5-ジヒドロキシフェニルヘキシルフェニルスルホン、2, 5-ジヒドロキシフェニルヘキシルフェニルスルホン、2, 4-ジヒドロキシフェニルジメチルフェニルスルホン、2, 5-ジヒドロキシフェニルジメチルフェニルスルホン、2, 4-ジヒドロキシフェニルジエチルフェニルスルホン、2, 5-ジヒドロキシフェニルジエチルフェニルスルホン、4-ジヒドロキシ-4'-フェノキシベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシ-4'-フェノキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシ-4'-メチルフェノキシベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシ-4'-メチルフェノキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシ-4'-エチルフェノキシベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシ-4'-エチルフェノキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシ-4'-プロピルフェノキシベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシ-4'-プロピルフェノキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシ-4'-ブチルフェノキシベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシ-4'-ブチルフェノキシベンゾフェノン、4-フェニルメチル-1, 3-ベンゼンジオール、2-フェニルメチル-1, 4-ベンゼンジオール、4- (1-メチルフェニルエチル) -1, 3-ベンゼンジオール、3- (1-メチルフェニルエチル) -1, 4-ベンゼンジオールなどを挙げることができる。

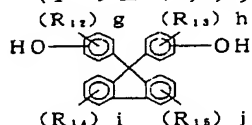
【0026】

【化7】

(2)'

[1, 1'- (ビフェニル) -2-オール]、5, 5'- (1, 1'-シクロペンチリデン) ビス [1, 1'- (ビフェニル) -2-オール]、5, 5'- (1, 1'-シクロヘキシリデン) ビス [1, 1'- (ビフェニル) -2-オール]、5'- (1-フェニルエチリデン) ビス [1, 1'- (ビフェニル) -2-オール]、5, 5'- (1-フェニルプロピリデン) ビス [1, 1'- (ビフェニル) -2-オール]、5, 5'- (1-フェニルブチリデン) ビス [1, 1'- (ビフェニル) -2-オール]、2, 2'-メチレンビス [1, 1'-ビフェニル-

4-オール]、2, 2'-エチレンビス [1, 1'-ビフェニル-4-オール]、4, 4'-(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール、4, 4'-(1-フェニルエチリデン)-(2-メチルフェノール)、4, 4'-(1-フェニルエチリデン)-(3-メチルフェノール)、4, 4'-(1-フェニルエチリデン)-(2-フェニルフェノール)、4, 4'-(4-メチルフェニルメチレン)ビス(2-メチルフェノール)、4, 4'-(4-メチルフェニルメチレン)ビス(2, 3-ジメチルフェノール)、4, 4'-(ジフェニルメチレン)ビスフェノール、4, 4'-(ジフェニルメチレン)ビス(2-メチルフェノール)、4, 4'-(ジフェニルメチレン)ビス(2-フルオロフェノール)、4, 4'-(ジフェニルメチレン)ビス(2, 6-ジフルオロフェノール)、4, 4'-[4-(1, 1'-ビフェニル)メチレン]ビスフェノール、4, 4'-[4-(1, 1'-ビフェニル)メチレン](2-メチルフェノール)、4, 4'-(1-フェニルメチリデン)ビスフェノール、4, 4'-(1-フェニルメチリデン)ビス(2-メチルフェノール)、4, 4'-(1-フェニルメチリ



【0029】上記式(3)'で表される2価のフェノール化合物のR<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>およびR<sub>15</sub>は同一または異なり、水素原子または1価の有機基であり、g, h, i, jは4以下の整数を示す。ここで、1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルキルアリール基、ハロゲン化アリール基などが挙げられる。上記式(3)'で記述できる具体的な2価のフェノール化合物として、4, 4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、4, 4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス[4-メチルフェノール]、4, 4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス[2, 5-ジメチルフェノール]、4, 4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス[2-シクロヘキシルフェノール]、4, 4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス[2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス[2-フルオロフェノール]、4, 4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス[4-フルオロフェノール]、4, 4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス[2-フェニルフェノール]、4, 4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス[4-

\*デン)ビス(2-シクロヘキシルフェノール)、4, 4'-(4-メチルフェニルメチレン)ビス(5-メチルフェノール)、4, 4'-(4-メチルフェニルメチレン)ビス(2-シクロヘキシルフェノール)4, 4'-(4-メチルフェニルメチレン)ビス(2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール)、5, 5'-[4-(1, 1'-ビフェニル)メチレン]ビス[(1, 1'-ビフェニル)-2-オール]、4, 4'-[4-(1, 1'-ビフェニル)メチレン]ビス(2-シクロヘキシルフェノール)、4, 4'-[4-(1, 1'-ビフェニル)メチレン]ビス(2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール)、4, 4'-[(4-フルロフェニル)メチレン]ビスフェノール、4, 4'-(フェニルメチレン)ビス(2-フルオロフェノール)、5, 5'-(1-フェニルエチリデン)ビス[(1, 1'-ビフェニル)-2オール]、4, 4'-(1-フェニルエチリデン)ビス(2-シクロヘキシルフェノール)などが挙げられる。

【0028】

【化8】

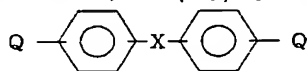
(3)'

フェニルフェノール]などを挙げることができる。

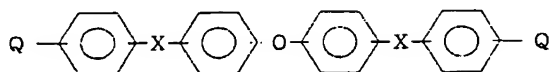
【0030】なお、導入するスルホン酸量の制御のため、上記式(1)'~(3)'で表される化合物以外の2価のフェノール化合物を併用して用いることができる。

具体的には、ハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ビフェノール、3, 3'-ジフルオロ[(1, 1'-ビフェニル)4, 4'-ジオール]、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ[(1, 1'-ビフェニル)4, 4'-ジオール]、3, 3'-ジメチル[(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジオール]、5, 5'-ジメチル[(1, 1'-ビフェニル)-2, 2'-ジオール]、2, 2'-メチレンビスフェノール、2, 2'-メチレンビス[3, 6-ジメチルフェノール]、2, 2'-メチレンビス[3, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-メチレンビス[4-(1-メチルエチル)フェノール]、4, 4'-メチレンビス[2-メチルフェノール]、2, 4'-メチレンビスフェノール、4, 4'-(1, 2-エタンジイル)ビスフェノール、4, 4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノール、4, 4'-(1-メチルエチリデン)ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-(1-メチルエチリデン)ビス[2-シクロヘキシルフェノール]、2-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチルフェノール]、3-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチルフェノール]、4, 4'-(2-メチルプロピリデン)

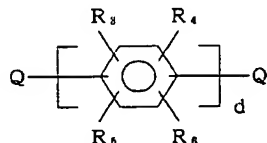
ビスフェノール、4, 4'- (2-メチルプロピリデン) [2-メチルフェノール]、4, 4'-シクロペンチリデンビスフェノール、4, 4'-シクロペンチリデン [2-メチルフェノール]、4, 4'-シクロペンチリデン [2-シクロヘキシルフェノール]、4, 4'-シクロペキシリデンビスフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデン [2-メチルフェノール]、4, 4'-シクロヘキシリデン [2-シクロヘキシルフェノール]、4, 4'- (4-メチルシクロヘキシリデンビスフェノール)、4, 4'- (4-メチルシクロヘキシリデン [2-シクロヘキシルフェノール])、4- [1- [4- (4-ヒドロキシフェニル) -4-メチル-シクロヘキシル] -1-メチルエチル] フェノール、4- [1- [4- (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) -4-メチル-シクロヘキシル] -1-メチルエチル] -2-メチルフェノール、ジシクロペンタジエニルビス [4-メチルフェノール]、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタノン、4, 4'-オキシビスフェノール、4, 4'-\*



(4)



(5)



(6)

【0033】〔式中、Qは塩素原子、フッ素原子、臭素原子などのハロゲン原子、R3〜R6は上記に同じである。〕

具体的には、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、ビス (4-クロロフェニル) スルホン、ビス (4-フルオロフェニル) スルホン、ヘキサフルオロベンゼン、オクタフルオロビフェニル、1, 3-ジシアノテトラフルオロベンゼン、2, 6-ジフルオロベンゾニトリル、2, 6-ジフルオロベンゾフェノン、2, 6-ジクロロベンゾニトリル、4, 4'-ビス (4-フルオロベンゾイル) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス (4-クロロベンゾイル) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス (4-フルオロフェニル) スルホン) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス (4-クロロフェニル) スルホン) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [フェノキシ-4- (4-クロロベンゾイル)] ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス [フェノキシ-4- (4-フルオロベンゾイル)] ジフェニルスルホンなどが挙げられる。

【0034】本発明のポリアリーレンエーテルの合成方法として、例えば、上記2価のフェノール化合物と芳香

\* (ジメチルシリレン) ビスフェノール、4, 4'- [2, 2, 2-トリフルオロ-1- (トリフルオロメチル) エチリデン] ビスフェノール、4, 4'-メチレンビス [2-フルオロフェノール]、2, 2'-メチレンビス [4-フルオロフェノール]、4, 4'-イソプロピリデンビス [2-フルオロフェノール]などを挙げる事ができる。上記(1)'〜(3)'で表される化合物以外の2価のフェノール化合物の使用量は、2価のフェノール化合物全体中に、通常、70モル%以下、好ましくは60モル%以下程度である。

【0031】ポリアリーレンエーテルのエーテル結合を生成させる、上記の2価のフェノール化合物と反応させる芳香族活性ジハライド化合物としては、ハロゲンが結合している芳香環が電子吸引性基に結合し、活性化している化合物で、例えば、下記式(4)〜(6)で表される化合物が挙げられる。

【0032】

【化9】

30 族活性ジハロゲン化合物とをアルカリ金属化合物の存在下で、溶剤中で加熱することにより得られる。

【0035】上記2価のフェノール化合物と芳香族活性ジハロゲン化合物の使用割合は、2価のフェノール化合物が45〜55モル%、好ましくは48〜52モル%、芳香族活性ジハロゲン化合物が55〜45モル%、好ましくは52〜48モル%である。2価のフェノール化合物の使用割合が45モル%未満の場合や55モル%を超えると、重合体の分子量が上昇しにくく、塗膜の塗布性が劣る場合がある。

40 【0036】この際使用するアルカリ金属化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化リチウム、金属ナトリウム、金属カリウム、金属リチウムなどを挙げる事ができる。これらは、1種または2種以上を同時に使用しても良い。

【0037】アルカリ金属化合物の使用量は、2価のフェノール化合物に対して、通常、100〜400モル%、好ましくは100〜250モル%である。



【0038】反応に使用する溶剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ジフェニルエーテル、ジアルコキシベンゼン（アルコキシ基の炭素数は1～4）、トリアルコキシベンゼン（アルコキシ基の炭素数は1～4）、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホキシド、ジエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、γ-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどを使用することができる。これらは、1種または2種以上を同時に使用しても良い。

【0039】本発明のポリアリーレンエーテルを合成する際の溶媒中のモノマー濃度としては、モノマーの重量を基準として、2～50重量%、反応温度としては、50～250℃である。また、重合体合成時に生じる金属塩や未反応モノマーを除去するため、反応溶液をろ過することや反応溶液を重合体に対して貧溶剤である溶媒により再沈殿や酸性、アルカリ性水溶液により洗浄することが好ましい。

【0040】このようにして得られる本発明のポリアリーレンエーテルのGPC法による重量平均分子量は、1万～100万、好ましくは5万～50万である。1万未満では、成形フィルムにクラックが発生するなど、塗膜性が不十分であり、また強度的性質にも問題がある。一方、100万を超えると、溶解性が不十分となり、また溶液粘度が高く、加工性が不良になるなどの問題がある。

【0041】本発明のポリアリーレンエーテルの構造は、例えば、赤外線吸収スペクトルによって、1,230～1,250 cm<sup>-1</sup>のC-O-C吸収、1,640～1,660 cm<sup>-1</sup>のC=O吸収などにより確認でき、また、核磁気共鳴スペクトル（<sup>1</sup>H-NMR）により、6.8～8.0 ppmの芳香族プロトンのピークから、その構造を確認することができる。

【0042】次に、本発明に用いられる、ポリアリーレンエーテルのスルホン化物は、スルホン酸基を有しない上記ポリアリーレンエーテルに、スルホン化剤を用い、常法によりスルホン酸基を導入することにより得ることができる。スルホン酸基を導入する方法としては、例えば、上記スルホン酸基を有しないポリアリーレンエーテルを、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、硫酸、亜硫酸水素ナトリウムなどの公知のスルホン化剤を用いて、公知の条件でスルホン化することができる〔Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 730 (1993); Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 736 (1994); Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, p. 2490～2492 (1993)〕。

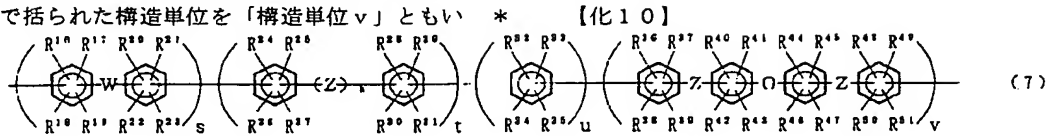
【0043】すなわち、このスルホン化の反応条件としては、上記スルホン酸基を有しないポリアリーレンエーテルを、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、上記スルホン化剤と反応させる。溶剤としては、例えばn-ヘキサンなどの炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドのような非プロトン系極性溶剤のほか、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。反応温度は特に制限はないが、通常、-50～200℃、好ましくは-10～100℃である。また、反応時間は、通常、0.5～1,000時間、好ましくは1～200時間である。

【0044】このようにして得られる、ポリアリーレンエーテルのスルホン化物中のスルホン酸基量は、重合体1gあたり、1.5～3.5ミリ当量、好ましくは1.6～3.0ミリ当量である。1.5ミリ当量未満では、プロトン伝導性が上がらず、一方、3.5ミリ当量を超えると、親水性が向上し、水溶性ポリマーとなってしまうか、また水溶性に至らずとも耐久性が低下する。なお、ポリアリーレンエーテルのスルホン化物としては、2価のフェノール化合物として、2,5-ジヒドロキシビフェニル、2,5-ジヒドロキシ-4'-メチルビフェニル、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンから選ばれる1種以上、芳香族活性ジハライド化合物として、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホンから選ばれる1種以上、上記式(1)～(3)で表される化合物以外の2価のフェノール化合物として、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,3,3-ヘキサフルオロプロパンから選ばれる1種以上、を用いて得られるポリアリーレンエーテルのスルホン化物が好ましい。

【0045】なお、本発明に用いられるポリアリーレンエーテルのスルホン化物の構造は、赤外線吸収スペクトルによって、1,030～1,045 cm<sup>-1</sup>、1,160～1,190 cm<sup>-1</sup>のS=O吸収、1,130～1,250 cm<sup>-1</sup>のC-O-C吸収、1,640～1,660 cm<sup>-1</sup>のC=O吸収などにより確認でき、これらの組成比は、スルホン酸の中和滴定や、元素分析により知ることができる。また、核磁気共鳴スペクトル（<sup>1</sup>H-NMR）により、6.8～8.0 ppmの芳香族プロトンのピークから、その構造を確認することができる。

【0046】ポリアリーレンのスルホン化物  
本発明の組成物に用いられるポリアリーレンのスルホン化物は、好ましくは下記式(7)で表されるポリアリーレンをスルホン化したスルホン化物である。ここで、ポリアリーレンは、下記式(7)で表される繰り返し構造単位を有する。以下、式(7)において、sで括られた

構造単位を「構造単位 s」、t で括られた構造単位を「構造単位 t」、u で括られた構造単位を「構造単位 u」、v で括られた構造単位を「構造単位 v」ともい



【0048】〔一般式 (7) 中、Wは $-CR^{52}R^{53}-$  (ここで、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ は同一または異なり、ハロゲン化アルキル基、アルキル基、水素原子、ハロゲン原子またはアリール基を示す) で表される基およびフルオレニレン基の群から選ばれる基であり、 $R^{16} \sim R^{51}$ は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基を示し、Zは $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ および $-SO_2-$ 基の群から選ばれる基であり、sは0~100モル%、tは0~100モル%、uは0~100モル%、vは0~100モル% (ただし、 $s+t+u+v=100$ モル%)、kは0か1である。〕

【0049】ここで、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ のうち、ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチレン基などが、またアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、トリル基、ペンタフルオロフェニル基などが挙げられる。上記式 (7) 中、 $R^{16} \sim R^{51}$ は、同一または異なり、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、1価の有機基 (例えば、ハロゲン化アルキル基、またはポリアリーレン生成の重合反応を阻害しない官能基を含む1価の有機基) を示す。 $R^{16} \sim R^{51}$ 中、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基などが挙げられる。また、ハロゲン原子としては、フッ素が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基などが挙げられる。さらに、ポリアリーレン生成の重合反応を阻害しない官能基を含む1価の有機基としては、例えばアリールオキシ、アリールオキソ、アリールチオカルボニル、アリールオキシカルボニル、アリールチオ、アリールスルホンなどが挙げられる。これらは、また、2つ以上の官能基を含む1価の有機基、例えばアリールオキシアリールオキソ、アリールオキシアリールスルホン、アリールチオアリールオキソなどが挙げられる。さらに、これらは、アリール基の代わりに、アルキル基、アルキルアリール基、アリールアルキル基に代えて用いてもよい。さらに、上記式 (7) 中、Zは $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、および $-SO_2-$ 基の群から選ばれた少なくとも1種であり、sは0~100モル%、tは0~100モル%、uは0~100モル%、vは0~100モル% (ただし、 $s+t+u+v=100$ モル%)、kは0か1である。〕

\*う。

【0047】

【化10】

【0050】式 (7) において、構造単位 s を構成するモノマー (以下「モノマー s」ともいう) としては、

2, 2-ビス (4-メチルスルフォニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (4-メチルスルフォニロキシフェニル) メタン、ビス (4-メチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルメタン、2, 2-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4-メチルスルフォニロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-フェニルスルフォニロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) ジフェニルメタン、2, 2-ビス (p-トリルスルフォニロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) ジフェニルメタン、2, 2-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) プロパン、ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) プロパン、ビス (p-トリルスルフォニロキシ-

3, 5-ジフルオロフェニル) プロパン、9, 9-ビス  
(4-メチルスルフォニロキシフェニル) フルオレン、  
9, 9-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-メチ  
ルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-メチルス  
ルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) フルオレ  
ン、9, 9-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-  
プロペニルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-  
メチルスルフォニロキシ-3-フェニルフェニル) フル  
オレン、ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-メチ  
ルフェニル) ジフェニルメタン、ビス (4-メチルスル  
フォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジフェニル  
メタン、ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-プロ  
ペニルフェニル) ジフェニルメタン、ビス (4-メチル  
スルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) ジフェニル  
メタン、ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-  
ジフルオロフェニル) ジフェニルメタン、9, 9-ビス  
(4-メチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニ  
ル) フルオレン、9, 9-ビス (4-メチルスルフォニ  
ロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) フルオレン、ビ  
ス (4-メチルスルフォニロキシフェニル) メタン、ビ  
ス (4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニ  
ル) メタン、ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3,  
5-ジメチルフェニル) メタン、ビス (4-メチルスル  
フォニロキシ-3-プロペニルフェニル) メタン、ビス  
(4-メチルスルフォニロキシフェニル) トリフルオロ  
メチルフェニルメタン、ビス (4-メチルスルフォニロ  
キシフェニル) フェニルメタン、2, 2-ビス (4-トリ  
フルオロメチルスルフォニロキシフェニル) ヘキサフ  
ルオロプロパン、ビス (4-トリフルオロメチルスル  
フォニロキシフェニル) メタン、ビス (4-トリフルオロ  
メチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルメタン、  
2, 2-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキ  
シ-3-メチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、  
2, 2-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキ  
シ-3-プロペニルフェニル) ヘキサフルオロプロパ  
ン、2, 2-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニ  
ロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ヘキサフルオロプロ  
パン、9, 9-ビス (4-トリフルオロメチルスル  
フォニロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-  
トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-メチルフェ  
ニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-トリフルオロメ  
チルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) フ  
ルオレン、9, 9-ビス (4-トリフルオロメチルスル  
フォニロキシ-3-プロペニルフェニル) フルオレン、  
9, 9-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキ  
シ-3-フェニルフェニル) フルオレン、ビス (4-トリ  
フルオロメチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニ  
ル) ジフェニルメタン、ビス (4-トリフルオロメチ  
ルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジフェ  
ニルメタン、ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニ

ロキシ-3-プロペニルフェニル) ジフェニルメタン、  
ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-  
フルオロフェニル) ジフェニルメタン、ビス (4-トリ  
フルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロ  
フェニル) ジフェニルメタン、9, 9-ビス (4-トリ  
フルオロメチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニ  
ル) フルオレン、9, 9-ビス (4-トリフルオロメチ  
ルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) フ  
ルオレン、ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロ  
キシフェニル) メタン、ビス (4-トリフルオロメチ  
ルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) メタン、ビス  
(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-  
ジメチルフェニル) メタン、ビス (4-トリフルオロメ  
チルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) メタ  
ン、ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフ  
ェニル) トリフルオロメチルフェニルメタン、ビス (4-  
トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)、  
2, 2-ビス (4-フェニルスルフォニロキシフェニ  
ル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (4-フェニルスル  
フォニロキシフェニル) メタン、ビス (4-フェニルス  
ルフォニロキシフェニル) ジフェニルメタン、2, 2-  
ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェ  
ニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4-フ  
ェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) ヘ  
キサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4-フェニルス  
ルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ヘキサフ  
ルオロプロパン、9, 9-ビス (4-フェニルスルフォ  
ニロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-フ  
ェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) フルオ  
レン、9, 9-ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-  
3, 5-ジメチルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス  
(4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェ  
ニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-フェニルスル  
フォニロキシ-3-フェニルフェニル) フルオレン、ビス  
(4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニ  
ル) ジフェニルメタン、ビス (4-フェニルスルフォ  
ニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジフェニルメタ  
ン、ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロペ  
ニルフェニル) ジフェニルメタン、ビス (4-フェニ  
ルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) ジフェニ  
ルメタン、ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3,  
5-ジフルオロフェニル) ジフェニルメタン、9, 9-ビ  
ス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-フルオロフェ  
ニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-フェニルスル  
フォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) フルオレ  
ン、ビス (4-フェニルスルフォニロキシフェニル) メ  
タン、ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチ  
ルフェニル) メタン、ビス (4-フェニルスルフォニ  
ロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) メタン、ビス (4-  
フェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)

メタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)トリフルオロメチルフェニルメタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2-ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)ジフェニルメタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)ジフェニルメタン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)フルオレン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)トリフルオロメチルフェニルメタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)フェニルメタンなどを挙げる事ができる。上記モノマー s は、1 種単独であるいは 2 種以上を併用することができる。

【0051】また、式(7)において、構造単位 t を構成するモノマー(以下「モノマー t」ともいう)としては、例えば、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジプロペニルビフェニル、4, 4'-ジプロモビフェニル、4, 4'-ジヨードビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジフルオロビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラフルオロビフェ

ニル、4, 4'-ジプロモオクタフルオロビフェニル、4, 4'-メチルスルフォニロキシオクタフルオロビフェニル、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ビス(4-フルオロベンゼンスルフォニロキシ)ビフェニル、4, 4'-ジクロロ-2, 2'-トリフルオロメチルビフェニル、4, 4'-ジプロモ-2, 2'-トリフルオロメチルビフェニル、4, 4'-ジヨード-2, 2'-トリフルオロメチルビフェニル、ビス(4-クロロフェニル)スルフォン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノンなどを挙げる事ができる。上記モノマー t は、1 種単独であるいは 2 種以上を併用することができる。

【0052】さらに、式(7)において、構造単位 u を構成するモノマー(以下「モノマー u」ともいう)としては、例えば、p-ジクロロベンゼン、p-ジプロモベンゼン、p-ジヨードベンゼン、p-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 5-ジクロロトルエン、2, 5-ジプロモトルエン、2, 5-ジヨードトルエン、2, 5-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 5-ジクロロ-p-キシレン、2, 5-ジプロモ-p-キシレン、2, 5-ジヨード-p-キシレン、2, 5-ジクロロベンゾトリフルオリド、2, 5-ジプロモベンゾトリフルオリド、2, 5-ジヨードベンゾトリフルオリド、1, 4-ジクロロ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼン、1, 4-ジプロモ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼン、1, 4-ジヨード-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼン、2, 5-ジクロロ安息香酸、2, 5-ジプロモ安息香酸、2, 5-ジクロロ安息香酸メチル、2, 5-ジプロモ安息香酸メチル、2, 5-ジクロロ安息香酸-t-ブチル、2, 5-ジプロモ安息香酸-t-ブチル、3, 6-ジクロロフタル酸無水物などを挙げる事ができ、好ましくは p-ジクロロベンゼン、p-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 5-ジクロロトルエン、2, 5-ジクロロベンゾトリフルオリド、2, 5-ジクロロベンゾフェノン、2, 5-ジクロロフェノキシベンゼンなどである。

【0053】また、上記モノマー u としては、例えば、m-ジクロロベンゼン、m-ジプロモベンゼン、m-ジヨードベンゼン、m-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 4-ジクロロトルエン、2, 4-ジプロモトルエン、2, 4-ジヨードトルエン、3, 5-ジクロロトルエン、3, 5-ジプロモトルエン、3, 5-ジヨードトルエン、2, 6-ジクロロトルエン、2, 6-ジプロモトルエン、2, 6-ジヨードトルエン、3, 5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 6-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 4-ジクロロベンゾトリフルオリド、2, 4-ジプロモベンゾトリフルオリド、2, 4-ジヨードベンゾトリフルオリド、3, 5-ジクロロベンゾトリフルオリド、3, 5-ジプロモ

ライド、1, 3-ジブロモ-2, 4, 5, 6-テトラフルオロベンゼン、2, 4-ジクロロベンジルアルコール、3, 5-ジクロロベンジルアルコール、2, 4-ジブロモベンジルアルコール、3, 5-ジブロモベンジルアルコール、3, 5-ジクロロフェノール、3, 5-ジブロモフェノール、3, 5-ジクロロ-*t*-ブトキシカルボニロキシフェニル、3, 5-ジブロモ-*t*-ブトキシカルボニロキシフェニル、2, 4-ジクロロ安息香酸、3, 5-ジクロロ安息香酸、2, 4-ジブロモ安息香酸、3, 5-ジブロモ安息香酸、2, 4-ジクロロ安息香酸メチル、3, 5-ジクロロ安息香酸メチル、3, 5-ジブロモ安息香酸メチル、2, 4-ジブロモ安息香酸メチル、2, 4-ジクロロ安息香酸-*t*-ブチル、3, 5-ジクロロ安息香酸-*t*-ブチル、2, 4-ジブロモ安息香酸-*t*-ブチル、3, 5-ジブロモ安息香酸-*t*-ブチルなどを挙げることもでき、好ましくは*m*-ジクロロベンゼン、2, 4-ジクロロトルエン、3, 5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 4-ジクロロベンゾトリフルオライド、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、2, 4-ジクロロフェノキシベンゼンなどである。

【0054】さらに、式(7)において、構造単位*v*を構成するモノマー(以下「モノマー*v*」ともいう)としては、例えば、4, 4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-プロモベンゾイル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-プロモベンゾイル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-ヨードベンゾイル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-ヨードベンゾイル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0055】また、上記モノマー*v*としては、例えば4, 4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-プロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-プロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-プロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-プロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-ヨードベン

イルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0056】さらに、上記モノマー*v*としては、例えば4, 4'-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-プロモフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-プロモフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-プロモフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0057】さらに、上記モノマー*v*としては、例えば4, 4'-ビス(4-クロロフェニル)ジフェニルエー

ル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3—ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(4-ヨードフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3—ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、3, 4' - ビス [(4-ヨードフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3—ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4' - ビス [(3-ヨードフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3—ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、3, 4' - ビス [(3-ヨードフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3—ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3—ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、3, 4' - ビス [(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3—ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4' - ビス [(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3—ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(4-メチルスルフォニロキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3—ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、3, 4' - ビス [(4-メチルスルフォニロキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3—ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(3-メチルスルフォニロキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3—ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、3, 4' - ビス [(3-メチルスルフォニロキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3—ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0059】さらに、上記モノマー $\nu$ としては、例えば  
4, 4'-ビス〔(4-クロロフェニル)テトラフルオ  
ロエチル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス〔(3-  
クロロフェニル)テトラフルオロエチル〕ジフェニル  
エーテル、4, 4'-ビス〔(4-クロロフェニル)ヘ  
キサフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-  
ビス〔(3-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロピ  
ル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス〔(4-クロ  
ロフェニル)オクタフルオロブチル〕ジフェニルエーテ  
ル、4, 4'-ビス〔(3-クロロフェニル)オクタフル  
オロブチル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス  
〔(4-クロロフェニル)デカフルオロペンチル〕ジフ  
ェニルエーテル、4, 4'-ビス〔(3-クロロフェニ  
ル)デカフルオロペンチル〕ジフェニルエーテル、4,  
4'-ビス〔(4-ブromoフェニル)テトラフルオロエ  
チル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス〔(3-ブ  
ロモフェニル)テトラフルオロエチル〕ジフェニルエー  
テル、4, 4'-ビス〔(4-ブromoフェニル)ヘキサ

フルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(3-プロモフェニル) ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(4-プロモフェニル) オクタフルオロプロチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(3-プロモフェニル) オクタフルオロプロチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(4-プロモフェニル) デカフルオロペンチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(3-プロモフェニル) デカフルオロペンチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(4-ヨードフェニル) テトラフルオロエチル] 10 ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(3-ヨードフェニル) テトラフルオロエチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(4-ヨードフェニル) ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(3-ヨードフェニル) ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(4-ヨードフェニル) オクタフルオロプロチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(3-ヨードフェニル) オクタフルオロプロチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(4-ヨードフェニル) デカフルオロペンチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(3-ヨードフェニル) デカフルオロペンチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) テトラフルオロエチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) テトラフルオロエチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロピル] 20 ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) オクタフルオロプロチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) オクタフルオロプロチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) デカフルオロペンチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) デカフルオロペンチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(4-メチルスルフォニロキシフェニル) テトラフルオロエチル] 30 ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(3-メチルスルフォニロキシフェニル) テトラフルオロエチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(4-メチルスルフォニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(3-メチルスルフォニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(4-メチルスルフォニロキシフェニル) オクタフルオロプロチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(3-メチルスルフォニロキシフェニル) オク

タフルオロプロチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(4-メチルスルフォニロキシフェニル) デカフルオロペンチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [(3-メチルスルフォニロキシ) デカフルオロペンチル] ジフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0060】また、上記モノマーs~v以外にも、例えば、o-ジクロロベンゼン、o-ジプロモベンゼン、o-ジヨードベンゼン、o-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 3-ジクロロトルエン、2, 3-ジプロモトルエン、2, 3-ジヨードトルエン、3, 4-ジクロロトルエン、3, 4-ジプロモトルエン、3, 4-ジヨードトルエン、2, 3-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、3, 4-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、3, 4-ジクロロベンゾトリフルオライド、3, 4-ジプロモベンゾトリフルオライド、3, 4-ジヨードベンゾトリフルオライド、1, 2-ジプロモ-3, 4, 5, 6-テトラフルオロベンゼン、4, 5-ジクロロフタル酸無水物などを共重合させることができる。

【0061】ポリアリーレン中の繰り返し構造単位の割合は、上記式(7)において、sが0~100モル%、tが0~100モル%、uが0~100モル%、vが0~100モル%、好ましくは、sが50~100モル%、tが0~50モル%、uが50~100モル%、vが0~50モル% (ただし、s+t+u+v=100モル%) である。

【0062】本発明に用いられるポリアリーレンを製造する際に用いられる触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系が好ましく、この触媒系としては、①遷移金属塩および配位子、または配位子が配位された遷移金属(塩)、ならびに②還元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、「塩」を添加してもよい。

【0063】ここで、遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどのニッケル化合物、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウムなどのパラジウム化合物、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバルト化合物などを挙げることができる。これらのうち特に、塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。

【0064】また、配位子としては、トリフェニルホスフィン、2, 2'-ビピリジン、1, 5-シクロオクタジエン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンなどを挙げることができるが、トリフェニルホスフィン、2, 2'-ビピリジンが好ましい。上記配位子は、1種単独でまたは2種以上を組合わせて用いることができる。

【0065】さらに、あらかじめ配位子が配位された遷移金属(塩)としては、例えば、塩化ニッケル2トリフェニルホスフィン、臭化ニッケル2トリフェニルホスフィン、ヨウ化ニッケル2トリフェニルホスフィン、硝酸

ニッケル 2-トリフェニルホスフィン、塩化ニッケル 2, 2' ビビリジン、臭化ニッケル 2, 2' ビビリジン、ヨウ化ニッケル 2, 2' ビビリジン、硝酸ニッケル 2, 2' ビビリジン、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル、テトラキス (トリフェニルホスフィン) ニッケル、テトラキス (トリフェニルホスファイト) ニッケル、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウムなどを挙げることができるが、塩化ニッケル 2-トリフェニルホスフィン、塩化ニッケル 2, 2' ビビリジンが好ましい。

【0066】このような触媒系において使用することができる上記還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガ、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムなどを挙げることができるが、亜鉛、マンガが好ましい。これらの還元剤は、酸や有機酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。

【0067】また、このような触媒系において使用することのできる「塩」としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物、フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム化合物などを挙げることができるが、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

【0068】このような触媒系における各成分の使用割合は、遷移金属塩または配位子が配位された遷移金属 (塩) が、上記モノマー s ~ v の総量 1 モルに対し、通常、0.0001 ~ 10 モル、好ましくは 0.01 ~ 0.5 モルである。0.0001 モル未満であると、重合反応が十分に進行せず、一方、10 モルを超えると、分子量が低下することがある。

【0069】このような触媒系において、遷移金属塩および配位子を用いる場合、この配位子の使用割合は、遷移金属塩 1 モルに対し、通常、0.1 ~ 100 モル、好ましくは 1 ~ 10 モルである。0.1 モル未満では、触媒活性が不十分となり、一方、100 モルを超えると、分子量が低下するという問題がある。

【0070】また、触媒系における還元剤の使用割合は、モノマー s ~ v の総量 1 モルに対し、通常、0.1 ~ 100 モル、好ましくは 1 ~ 10 モルである。0.1 モル未満であると、重合が充分進行せず、一方、100 モルを超えると、得られるポリアリーレンの精製が困難になることがある。

【0071】さらに、触媒系に「塩」を使用する場合、その使用割合は、上記モノマー s ~ v の総量 1 モルに対

し、通常、0.001 ~ 100 モル、好ましくは 0.01 ~ 1 モルである。0.001 モル未満であると、重合速度を上げる効果が不充分であり、一方、100 モルを超えると、得られるポリアリーレンの精製が困難となることがある。

【0072】本発明で使用するこのできる重合溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノ、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、γ-ブチロラクタムなどを挙げることができ、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドンが好ましい。これらの重合溶媒は、十分に乾燥してから用いることが好ましい。

【0073】重合溶媒中における上記モノマー s ~ v の総量の濃度は、通常、1 ~ 100 重量%、好ましくは 5 ~ 40 重量%である。

【0074】また、本発明のポリアリーレンを重合する際の重合温度は、通常、0 ~ 200℃、好ましくは 50 ~ 80℃である。また、重合時間は、通常、0.5 ~ 100 時間、好ましくは 1 ~ 40 時間である。なお、本発明に用いられるポリアリーレンのポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、1,000 ~ 1,000,000 である。

【0075】本発明に用いられるポリアリーレンのスルホン化合物 (スルホン化ポリアリーレン) は、スルホン酸基を有しない上記ポリアリーレンに、スルホン化剤を用い、常法によりスルホン酸基を導入することにより得ることができる。スルホン酸基を導入する方法としては、例えば、上記ポリアリーレンを、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、硫酸、亜硫酸水素ナトリウムなどの公知のスルホン化剤を用いて、公知の条件でスルホン化することができる [Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 730 (1993); Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 736 (1994); Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, p. 2490 ~ 2492 (1993)]。

【0076】すなわち、このスルホン化の反応条件としては、上記ポリアリーレンを、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、上記スルホン化剤と反応させる。溶剤としては、例えば n-ヘキサンなどの炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドのような非プロトン系極性溶剤のほか、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。反応温度



は、特に制限はないが、通常、 $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。また、反応時間は、通常、 $0.5 \sim 1,000$ 時間、好ましくは $1 \sim 200$ 時間である。

【0077】このようにして得られる、上記ポリアリーレンのスルホン化物（スルホン化ポリアリーレン）中の、スルホン酸基量は、重合体 $1\text{g}$ あたり、 $1.5 \sim 3.5$ ミリ当量、好ましくは $1.8 \sim 3.0$ ミリ当量である。 $1.5$ ミリ当量未満では、プロトン伝導性が上がらず、一方、 $3.5$ ミリ当量を超えると、親水性が向上し、水溶性ポリマーとなってしまうか、また水溶性に至らずとも耐久性が低下する。

【0078】また、このようにして得られるポリアリーレンのスルホン化物（スルホン化ポリアリーレン）は、スルホン化前のベースポリマーの分子量が、ポリスチレン換算重量平均分子量で、 $1,000 \sim 1,000,000$ 、好ましくは $1,500 \sim 300,000$ である。 $1,000$ 未満では、成形フィルムにクラックが発生するなど、塗膜性が不十分であり、また強度的性質にも問題がある。一方、 $1,000,000$ を超えると、溶解性が不十分となり、また溶液粘度が高く、加工性が不良になるなどの問題がある。

#### 【0079】(B)架橋ゴム

次に、(B)架橋ゴムとしては、いわゆるゴム質重合体が架橋剤などによって、架橋されたものであれば、特に限定されないが、好ましくは、カルボキシ基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、イソシアネート基またはリン酸基を有する不飽和化合物〔以下「モノマー(1)」ともいう〕および他の不飽和化合物を含むモノマー〔以下「モノマー(2)」ともいう〕を共重合して得られる、ゲル含量が $40 \sim 90$ 重量%の部分架橋ゴム状ランダム共重合体〔以下「共重合体(B)」ともいう〕であって、上記(A)成分に粒子状に分散したものが挙げられる。

【0080】共重合体(B)を構成するモノマー(1)の有する官能基は、カルボキシ基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、イソシアネート基およびリン酸基から選ばれるが、(A)成分と適度の反応性を有する点から、カルボキシ基、酸無水物基およびエポキシ基が好ましい。かかるモノマー(1)の例としては、例えば官能基がカルボキシ基の場合は、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、コハク酸 $\beta$ -（メタ）アクリロキシエチル、マレイン酸 $\beta$ -（メタ）アクリロキシエチル、フタル酸 $\beta$ -（メタ）アクリロキシエチル、ヘキサヒドロフタル酸 $\beta$ -（メタ）アクリロキシエチルなどの不飽和酸を、官能基が酸無水物基の場合は、無水マレイン酸、無水コハク酸などの不飽和酸無水物を、官能基がエポキシ基の場合はグリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アリルグリシジルエーテルなどを、官能基がアミノ基の場合はジメチルアミノ（メタ）アクリレート

ト、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどを、官能基がヒドロキシ基の場合はヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどを、官能基がイソシアネート基の場合はビニルイソシアネート、イソシアネートエチル（メタ）アクリレート、 $p$ -スチリルイソシアネートなどを、官能基がリン酸基の場合は（メタ）アクリロキシエチルホスフェートなどを挙げることができる。

【0081】また、共重合体(B)中に導入される官能基は、高分子反応により目的の官能基に変換されてもよい。例えば、 $N$ -ビニルフルイミド、 $N$ -ビニルウレタンなどのユニットを含む共重合体の加水分解やニトロスチレンなどのユニットを含む共重合体のニトロ基の還元によって一級アミノ基を導入することができる。なお、これらの官能基を有する不飽和化合物の共重合体(B)中における共重合量は、好ましくは $1 \sim 20$ 重量%であり、特に好ましくは $3 \sim 15$ 重量%である。

【0082】次に、モノマー(2)の例としては、以下のものを例示することができる。

10 共役ジエン：ブタジエン、ジメチルブタジエン、イソプレン、クロロプレンおよびこれらの誘導体。

（メタ）アクリル酸エステル：（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、グリコールのジグリシジルエーテルなどと（メタ）アクリル酸、ヒドロキシアリール（メタ）アクリレート

20 などとの反応によって得られるエポキシ（メタ）アクリレート、ヒドロキシアリール（メタ）アクリレートとポリイソシアネートとの反応によって得られるウレタン（メタ）アクリレート。

上記以外の不飽和炭化水素：エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1-ペンテンなどのオレフィン、スチレン、メチルスチレンなどの芳香族ビニル。ここで、共重合体(B)中のモノマー(2)の共重合量は、通常、 $60 \sim 98.5$ 重量%、好ましくは

30  $75 \sim 96.5$ 重量%である。

【0083】共重合体(B)は、モノマー(1)とモノマー(2)をランダムに共重合して得られるが、通常、モノマー(1)とモノマー(2)に加えて架橋性モノマーを共重合する。かかる架橋性モノマーの例としては、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートなどの分子内に重合性二重結合を複数個有する化合物を挙げる。ここで共重合体(B)中の架橋性モノマーの共重合量は、通常、 $0.1 \sim 20$ 重量%で、好ましくは $0.5 \sim 10$ 重

量%である。このような架橋性モノマーを共重合することにより、共重合体(B)のゲル含量を40~95重量%とする。なお、ここでいうゲル含量とは、重合体約1gをメチルエチルケトンまたはトルエン100ml中に入れ室温で24時間静置後、不溶分の重量を測定したものである。このゲル含量が40重量%未満では、(B)架橋ゴムの(A)成分への分散性が不十分となる。ここで、モノマー(1)、モノマー(2)および架橋性モノマーの組合せとしては、例えば下記(i)~(iv)が挙げられる。

(i) モノマー(1) 1~20重量%、アクリロニトリルおよび/またはスチレン13~50重量%、ブタジエンおよび/またはイソブレン40~80重量%、および多官能性ビニル化合物0.2~10重量%。

(ii) モノマー(1) 1~20重量%、アルキル(メタ)アクリレートおよび/またはアルコキシ(メタ)アクリレート10~99重量%、好ましくは40~99重量%および上記単量体と共重合可能な他の単量体0~80重量%、ならびに多官能性ビニル化合物0.2~10重量%。

(iii) モノマー(1) 1~20重量%、アクリロニトリルおよび/またはスチレン5~50重量%、好ましくは15~50重量%、ブタジエンおよび/またはイソブレン2~60重量%、好ましくは20~60重量%、アルキル(メタ)アクリレートおよび/またはアルコキシ(メタ)アクリレート5~65重量%、および多官能性ビニル化合物0.2~10重量%。

(iv) モノマー(1) 1~20重量%、ブタジエンおよび/またはイソブレン70~98.8重量%、および多官能性ビニル化合物0.2~10重量%。

【0084】また、本発明における共重合体(B)のムーニー粘度ML<sub>1+4</sub>(100℃)は、通常、20~120である。さらに、本発明における共重合体(B)は、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が、通常、0℃以下、好ましくは-20℃以下である。

【0085】本発明において、共重合体(B)は、例えば乳化重合より製造することができる。ここで、乳化重合法とは、例えば上記モノマー(1)、モノマー(2)および必要に応じて架橋モノマーを、重合開始剤として過酸化物触媒、レドックス系触媒などのラジカル重合開始剤を用い、乳化剤としてアニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性の界面活性剤のいずれかをまたはその混合系を用い、メルカプタン、ハロゲン化炭化水素などの分子量調整剤の存在下において、0~50℃で乳化重合を行い、所定の重合転化率に達した後、N、N-ジエチルヒドロキシルアミンなどの反応停止剤を添加して重合反応を停止させ、次いで重合系の未反応モノマーを水蒸気蒸留などで除去することによって共重合体(B)のラテックスを得る方法である。

【0086】ここで、重合開始剤である過酸化物触媒と

しては、ベンゾイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、P-メンテンハイドロパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、コハク酸パーオキサイドなどの有機過酸化物、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物を、レドックス系触媒としては、上記の過酸化物に還元状態にある金属、例えば1価の銅や2価の鉄またはアミン化合物を組み合わせたものを挙げることができる。また、乳化剤のうち、アニオン系界面活性剤としては、例えば石鹸、ロート油、乳化油、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、オレイン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、リグニンスルホン酸塩、アルコールエトキシサルフェート、第2級アルカンスルホネート、α-オレフィンスルホン酸、タモールなどを、カチオン系界面活性剤としては、例えばアルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩などをノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー、アルキルスフィニルアルコール、脂肪酸モノグリセリドなどを、両性界面活性剤としては、アルキルベタイン、アルキルジエチルトリアミノ酢酸などを挙げることができる。

【0087】これらの乳化剤のなかでも、ノニオン系界面活性剤を用いると、ラテックス状態の共重合体(B)を凝固させる際に金属を含む凝固剤を使用する必要がなくなるため、得られる共重合体(B)中の金属イオン含量を極めて少なくなることが可能である。なお、ノニオン系界面活性剤を用いる場合は、未反応モノマーを回収するための水蒸気蒸留を行う温度以上の高沸点を有するノニオン系界面活性剤を予め選択することが好ましい。低沸点を有するノニオン系界面活性剤を用いると水蒸気蒸留の際にラテックスが凝固する恐れがある。

【0088】また、共重合体(B)の製造において、このようなノニオン系界面活性剤を乳化重合時および/または凝固時に用いる方法としては、例えば下記(イ)、

(ロ)または(ハ)の方法を採用することができる。

(イ) 乳化剤としてノニオン系界面活性剤を用いてノニオン系界面活性剤の曇点以下の温度で重合を行った後、得られたラテックスを曇点以上に加熱し、または乳化剤として用いたノニオン系界面活性剤よりも低曇点のノニオン系界面活性剤もしくは電解質アルコール、脂肪酸などを添加した後、加熱して凝固する方法。

(ロ) 乳化剤としてアニオン系および/またはカチオン系界面活性剤ならびにノニオン系界面活性剤を用いて乳化重合を行った後、電解質あるいは乳化剤として用いた

ノニオン系界面活性剤よりも低曇点のノニオン系界面活性剤を添加し、次いで加熱して凝固する方法。

(ハ) 乳化剤としてアニオン系および／またはカチオン系界面活性剤を用いて乳化重合を行った後、ノニオン系界面活性剤および電解質を添加し、次いで加熱する方法。

なお、ここで低曇点を有するノニオン系界面活性剤とは、曇点が通常、80℃以下、好ましくは70℃以下のノニオン活性剤であり、例えばポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーなどが挙げられる。これらの低曇点を有するノニオン系界面活性剤のHLB値が12以下であることが好ましい。上記において低曇点を有するノニオン系界面活性剤の使用量は、通常、共重合体(B)100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは1～15重量部である。また、本発明における共重合体(B)は、懸濁重合、溶液重合などにより製造することもできる。

【0089】(B)成分の使用量は、(A)成分100重量部に対して、通常、3～40重量部、好ましくは5～30重量部である。3重量部未満では、本発明の組成物から得られるフィルムなどの成形品の脆性化を防ぐことができず、一方、40重量部を超えると、高温時の弾性率が低下し、またプロトン伝導度が低下するので、好ましくない。上記範囲内であると、(A)成分と均質に混和でき、かつ、粒子状に分散できる(B)成分の架橋粒子を複合化させることにより、マトリックスを連続相に維持しながら、延性化を図ることができる。

【0090】(C)有機溶媒；本発明に用いられる

(C)有機溶媒は、(A)～(B)成分の共通溶媒である。(C)有機溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、メタノール、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルアミルケトン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロ

ピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、クロロホルム、塩化メチレンなどを挙げることができる。好ましくは、N-メチル-2-ピロリドン、メタノール、N,N-ジメチルホルムアミド、エチルカルビトール、メチルカルビトールである。

10 【0091】本発明の組成物は、上記(A)スルホン化芳香族ポリマーと、(B)架橋ゴムと、(C)有機溶媒を含むが、組成物中における固形分濃度、すなわち、

(A)～(B)成分の割合は、組成物中に、3～40重量%、好ましくは5～35重量%である。3重量%未満では、十分な厚さの塗膜が得られず、一方、40重量%を超えると、十分に流延せず、均一な塗膜が得られないことがある。

20 【0092】なお、本発明の組成物は、上記(A)～(C)成分を主成分とするが、そのほか、必要に応じて添加剤を添加することができる。この添加剤としては、レベリング剤やシランカップリング剤などを挙げることができる。

#### 【0093】本発明の組成物の調製

本発明のスルホン化ポリマー組成物は、(A)成分中に、上記のようにして得られた共重合体(B)が粒子状に分散されている。本発明の組成物を調製する方法としては、例えば、共重合体(B)のラテックス、分散液または溶液を(A)成分(溶液)と剪断力下で強制攪拌する方法、(A)成分を水系で乳化または懸濁し、これと共重合体(B)のラテックス、分散液または溶液とを混合する方法などが挙げられる。なお、共重合体(B)のラテックス、分散液または溶液から共重合体(B)を凝固または脱溶媒により事前に分離した場合は、再度、強制攪拌下にメチルエチルケトン、トルエン、クロロホルム、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトンなどの有機溶媒に分散させ、これを(A)成分と混合することができる。また、(A)成分を、通常の熱ロール、インターミキサー、押し出し機などを用いて(B)架橋ゴムである重合体粒子を分散

40 【0094】ここで、本発明の組成物において、(B)架橋ゴム〔共重合体(B)〕の(A)成分への分散時の粒径は、通常、10～500nm、好ましくは20～500nm、特に好ましくは50～200nmである。この粒径が10nm未満であると、得られる組成物の硬化物の耐衝撃性(靱性)が低下しやすく、一方、500nmを超えると、得られる組成物の耐衝撃性(靱性)の改善効果が小さく、ゴム粒子としての機能が低下し、同じ効果を発現させるためには、複合化量を増やさなければならないという問題が生じやすい。

## 【0095】フィルム（プロトン伝導材料）

本発明の組成物を用い、例えば、プロトン伝導性に優れたフィルム（プロトン伝導材料）を製造するには、

（A）～（B）成分を、（C）有機溶媒に溶解して、

（A）成分の溶液中に（B）架橋ゴム粒子が分散した組成物としたのち、基体上にキャストイングによりフィルム状に成形するキャストイング法などにより、フィルムを製造する方法が挙げられる。

【0096】ここで、本発明に使用される基体としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリブチレンテレフタレート（PBT）フィルム、ナイロン6フィルム、ナイロン6, 6フィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルムなどのプラスチックフィルムのほか、ガラス板などが挙げられ、好ましくはPETフィルム、ガラス板である。また、この基体となるプラスチックフィルム（板）の厚みは、通常、50～250 $\mu$ m、好ましくは75～200 $\mu$ mである。また、ガラス板では、1～5mmの厚みである。

【0097】上記キャストイング法による製膜後、室温～200℃、好ましくは50～150℃で、5～180分、好ましくは5～120分、加熱・乾燥することにより、本発明の複合膜が得られる。乾燥は、常圧～真空下の条件が適用できる。また、加熱は、逐次昇温して処理してもよい。

【0098】なお、本発明のフィルム（プロトン伝導材料）は、上記（A）スルホン化芳香族ポリマーを含むが、これ以外に、硫酸、リン酸などの無機酸、カルボン酸を含む有機酸、適量の水などを併用しても良い。

【0099】また、本発明のフィルム（プロトン伝導材料）は、フィルムの形成工程中、あるいは得られた複合膜に、電子線を照射し、硬化処理を行ない、耐久性性能を改良することも好ましい手段である。

【0100】本発明において、基体上に形成されたフィルム、あるいは、得られたフィルムに電子線を照射する方法としては特に制限はないが、例えば、下記の条件で行うことが好ましい。

①雰囲気：窒素、アルゴンまたは真空（中でも、窒素下がさらに好ましい。）

②温度：20～300℃（室温から照射ポリマーのガラス転移温度がさらに好ましい。）

③電子線量：5～200Mrad（10～150Mradがさらに好ましい。）

【0101】窒素、アルゴンまたは真空の雰囲気下で、電子線照射を行なうと、フィルムが酸化されず、十分な耐熱性、耐久性を得ることができる。温度は、20～450℃であれば、特に制限はないが、被照射ポリマーのガラス転移温度、もしくはこれより数10℃高い温度で行なえば、より効率的に硬化できる。電子線量が5～200Mradの範囲であると、ポリアリーレンのスルホン化物の分解を生起することなく、硬化反応を進行させ

ることができる。5Mrad未満では、架橋に必要な照射エネルギーが得られず、一方、200Mradを超えると、ポリマーの一部が分解してしまうので、好ましくない。

【0102】本発明の組成物より得られるフィルム（プロトン伝導材料）の乾燥膜厚は、通常、10～150 $\mu$ m、好ましくは20～80 $\mu$ mである。

【0103】本発明の組成物より得られるフィルム（プロトン伝導材料）は、樹脂状の（A）スルホン化芳香族ポリマーと、エラストマー状の（B）架橋ゴム粒子とが、溶液均質化を経て複合化されているので、プロトン伝導性を損なうことなく、スルホン化芳香族ポリマーのみからなる膜に比べて、強度的性質や靱性が改善される。したがって、本発明のフィルム（プロトン伝導材料）は、例えば一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに利用可能なプロトン伝導性の伝導膜に利用可能である。

## 【0104】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の各種の測定項目は、下記のようにして求めた。

## 【0105】重量平均分子量、数平均分子量

スルホン化前のポリマーの重量平均分子量・数平均分子量は、溶媒にテトラヒドロフラン（THF）を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって、ポリスチレン換算の分子量を求めた。

## 【0106】スルホン酸当量

得られたポリマーの水洗水が中性になるまで洗浄し、フリーの残存している酸を除いて、十分に水洗し、乾燥後、所定量を秤量し、THF／水の混合溶剤に溶解し、フェノールフタレインを指示薬とし、NaOHの標準液にて滴定し、中和点から、スルホン酸当量を求めた。

## 【0107】プロトン伝導度の測定

100%相対湿度下に置かれた直径13mmのフィルム状試料を、白金電極に挟み、密閉セルに封入し、インピーダンスアナライザー（HP4192A）を用いて、周波数5～13MHz、印加電圧12mV、温度20℃、50℃、100℃にてセルのインピーダンスの絶対値と位相角を測定した。得られたデータは、コンピュータを用いて共振レベル12mVにて複素インピーダンス測定を行い、プロトン伝導率を算出した。

## 【0108】引張強度、破断伸び

引張強度は、得られたフィルムの室温での引張試験によって測定した。

【0109】（参考合成例1）500mL耐圧びんにアクリロニトリル20.3g、N-ビニルピロリドン1.

7g、ジビニルベンゼン1.2g、水99g、アルキル

ジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム 2.7 g、塩化カリウム 0.081 g、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム 0.023 g、ドデシルメルカプタン 0.09 g をとり密栓した。さらにブタジエン 20 g、ヒドロサルファイトナトリウム 0.02 g および、ナトリウムアルデヒド 0.049 g の 5 重量% 水溶液、パラメタンヒドロペルオキシド 0.093 g の 10 重量% トルエン溶液を加えて、15℃ の恒温槽につけて攪拌しながら重合反応を行った。途中、反応転化率が 50% に達したところで、N-ビニルピロリドン 1.7 g、ジビニルベンゼン 1.2 g を追添した。さらに反応転化率が 85% を越えたところでジエチルヒドロキシルアミン 0.5 g の 20 重量% 水溶液を加えて重合を停止させた。反応液を加熱し、未反応のモノマーを留去した後、10 重量% 塩化カルシウム水溶液中に投入して重合体を析出させた。この重合体をろ過、3 回水洗後、乾燥し重合体 38 g を得た。得られたゴムをロールに通し、素練り後、N-メチルピロリドンに攪乱分散させた。分散ゴムは電子顕微鏡で観察すると、おおよそ 50~70 nm の粒径を有した粒状であった。なお、本重合反応で用いたモノマー組成は、ブタジエン 43.4 重量%、アクリロニトリル 44.0 重量%、N-ビニルピロリドン 7.4 重量%、ジビニルベンゼン 5.2 重量% であった。分散ゴムは、電子顕微鏡で観察すると、おおよそ 50~70 nm の粒径を有した粒状であった。

【0110】(参考合成例 2) 参考合成例 1 の重合反応に用いたモノマー組成をブタジエン 50.1 重量%、アクリロニトリル 45.0 重量%、N-ビニルピロリドン 1.9 重量%、ジビニルベンゼン 3.0 重量% に代え、同様の重合反応を行った。分散ゴムは、電子顕微鏡で観察すると、おおよそ 50~70 nm の粒径を有した粒状であった。

【0111】(参考合成例 3) 参考合成例 1 の重合反応に用いたモノマーのうち、N-ビニルピロリドンをメタクリル酸に代え、組成をブタジエン 46.0 重量%、アクリロニトリル 45.0 重量%、メタクリル酸 6.0 重量%、ジビニルベンゼン 3.0 重量% に代え、同様の重合反応を行った。分散ゴムは、電子顕微鏡で観察すると、おおよそ 50~70 nm の粒径を有した粒状であった。

【0112】(参考合成例 4) 参考合成例 3 の重合反応に用いたモノマー組成をブタジエン 75.5 重量%、アクリロニトリル 20.0 重量%、メタクリル酸 1.5 重量%、ジビニルベンゼン 3.0 重量% に代え、同様の重合反応を行った。分散ゴムは、電子顕微鏡で観察すると、おおよそ 50~70 nm の粒径を有した粒状であった。

【0113】(参考合成例 5) 参考合成例 3 の重合反応に用いたモノマー組成をブタジエン 65.5 重量%、アクリロニトリル 30.0 重量%、メタクリル酸 1.5 重

量%、ジビニルベンゼン 3.0 重量% に代え、同様の重合反応を行った。分散ゴムは、電子顕微鏡で観察すると、おおよそ 50~70 nm の粒径を有した粒状であった。

【0114】(参考合成例 6) 参考合成例 1 で用いたゴム成分のブタジエンをアクリレート、架橋剤をジビニルベンゼンから、トリメチロールプロパントリアクリレートに代え、以下のモノマー組成、エチルアクリレート 37.5 重量%、ブチルアクリレート 47.0 重量%、アクリロニトリル 12.5 重量%、トリメチロールプロパントリアクリレート 3.0 重量%、で同様に重合を行った。分散ゴムは、電子顕微鏡で観察すると、おおよそ 50~70 nm の粒径を有した粒状であった。

【0115】(参考合成例 7) (スルホン化ポリアリーレンの調製)

(1) 2, 5-ジクロロ-4-フェノキシベンゾフェノンと 4, 4'-ジクロロベンゾフェノンの共重合からなるポリアリーレンの調製

2, 5-ジクロロ-4-フェノキシベンゾフェノン 21.6 g (63 mmol) と 4, 4'-ジクロロベンゾフェノン 1.75 g (7 mmol)、4-クロロベンゾフェノン 0.150 g (0.7 mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン) ニッケルクロリド 1.37 g (12 mmol)、よう化ナトリウム 1.36 g (52 mmol)、トリフェニルホスフィン 7.34 g (160 mmol)、亜鉛 11.0 g (960 mmol) をフラスコにとり、乾燥窒素置換した。N-メチルピロリドン (NMP) 87.5 ml を加え、70℃ に加熱し、20 時間攪拌した。反応液をメタノール:濃塩酸 (容積比=9:1) の混合液に注ぎ、生成物を沈殿させた。沈殿物をろ過、メタノールで洗浄後、乾燥し、収量 18.6 g、収率 97% で目的のポリアリーレンを得た。GPC で求めた重合体の数平均分子量は 47,900、重量平均分子量は 179,000 であった。

(2) ポリアリーレンのスルホン化物の調製

(1) で合成したポリアリーレン 15.0 g を、濃硫酸 150 ml に加え、溶解し、室温で 5 時間攪拌した。反応液を水に注ぎ、沈殿をろ過、洗浄し、ポリマーを粉碎し、水で洗滌し、洗浄液の pH が変化がなくなるまで、洗滌を繰り返し、濾集後、乾燥して、18.7 g のポリアリーレンのスルホン化物を得た。

【0116】実施例 1

参考例合成例 7 (2) で得たスルホン化ポリアリーレンを 10 重量% の濃度で N-メチルピロリドンに溶解させた溶液 (以下「A 液」と記す) と、参考合成例 1 で得た架橋 NBR 粒子を 10 重量% の濃度で N-メチルピロリドンに分散させた分散液 (以下「B 液」と記す) とを、A 液/B 液=90/10 の重量比で混合した。この混合液 100 重量部とアルミナボール (直径 5 mm) 50 重量部とをプラスチック瓶に入れ、振とう機で 1 時間振と

うしたのちアルミナボールを除き、均一な分散液を得た。この分散液をガラス板上にキャストし100℃で乾燥、最終的には真空乾燥で溶媒を除去し、フィルムを作製した。得られたフィルムの特性を(表1)に示した。

#### 【0117】実施例2

A液/B液=80/20の重量比で混合した以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。フィルムの特性を(表1)に示した。

#### 【0118】実施例3

A液/B液=70/30の重量比で混合した以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。得られたフィルムの特性を(表1)に示した。

#### 【0119】実施例4

実施例1で用いた参考合成例1で得られたゴム粒子成分を参考合成例2で得られた組成の異なる架橋NBR系に代えた他は、実施例1と同様に、複合化し、フィルムを作製した。得られたフィルムの特性を(表1)に示した。

#### 【0120】実施例5

実施例4で用いたゴム粒子成分の複合化ゴム粒子組成を10重量%から20重量%に代えた他は、実施例1と同様に、複合化し、フィルムを作製した。得られたフィルムの特性を(表1)に示した。

#### 【0121】実施例6

実施例1で用いた参考合成例1で得られたゴム粒子成分を参考合成例3で得られた組成の異なる架橋NBR系に代えた他は、実施例1と同様に、複合化し、フィルムを作製した。得られたフィルムの特性を(表1)に示した。

#### 【0122】実施例7

実施例6で用いたゴム粒子成分の複合化ゴム粒子組成を10重量%から20重量%に代えた他は、実施例1と同様に、複合化し、フィルムを作製した。得られたフィルムの特性を(表1)に示した。

#### 【0123】実施例8

実施例1で用いた参考合成例1で得られたゴム粒子成分を参考合成例4で得られた組成の異なる架橋NBR系に代えた他は、実施例1と同様に、複合化し、フィルムを作製した。得られたフィルムの特性を(表1)に示した。

#### 【0124】実施例9

実施例1で用いた参考合成例1で得られたゴム粒子成分を参考合成例5で得られた組成の異なる架橋NBR系に代えた他は、実施例1と同様に、複合化し、フィルムを作製した。得られたフィルムの特性を(表1)に示した。

#### 【0125】実施例10

実施例9で用いたゴム粒子成分の複合化ゴム粒子組成を10重量%から20重量%に代えた他は、実施例1と同様に、複合化し、フィルムを作製した。得られたフィル

ムの特性を(表1)に示した。

#### 【0126】参考例1

実施例1で用いたA液をガラス板上にキャストし100℃で乾燥、最終的には真空乾燥で溶媒を除去し、フィルムを作製した。得られたフィルムの特性を(表1)に示した。

#### 【0127】参考例2

実施例1で用いたA液/B液の組成を50/50の重量比で混合した以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製した。得られたフィルムの特性を(表1)に示した。

#### 【0128】参考例3

実施例1で用いたゴム粒子成分を参考合成例1で得られた架橋NBR系に代え、参考合成例6で調製した架橋アクリルゴム粒子に代えた他は、実施例1と同様に、複合化し、フィルムを作製した。得られたフィルムの特性を(表1)に示した。

【0129】(参考合成例8) (スルホン化ポリアリーレンエーテルの調製)

#### (1) ポリアリーレンエーテルの合成

2, 5-ジヒドロキシビフェノール12.01g (0.07モル) と 2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン...g (0.03モル)、炭酸カリウム16.59g (0.12モル) を、ディーンスターク管を取り付けた三口フラスコに計り取り、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)350mlとトルエン100mlを加えた。窒素を流しながら、オイルバス中、150℃で加熱還流を3時間行ない、塩を調製した。室温まで冷却し、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン21.82g (0.10モル)を加え、170℃で加熱還流しながら反応によって生成する水をトルエンとともに共沸で留去させ、10時間反応を行なった。反応終了後、室温まで冷却し、DMAc100mlで反応系を希釈し、反応液を5Lのメタノール/塩酸(10/1:容量比)に投入し、ポリマーを析出させた。ポリマーをろ過回収し、メタノールで洗浄後、80℃で真空乾燥した。乾燥後、ポリマーをテトラヒドロフランに溶解し、不溶分をろ過で除去し、溶液を凝固析出させた。ポリマーを回収し、100℃で真空乾燥し、白色のポリマー36.7g(収率95%)を得た。分子量は、数平均分子量が55,300、重量平均分子量が144,400であった。

#### (2) スルホン化ポリアリーレンエーテルの調製

上記(1)で得られたポリアリーレンエーテル30gを計り取り、濃硫酸溶液300mlを加え、室温で5時間、攪拌し、スルホン化を行った。反応後、反応溶液を蒸留水に注ぎ、スルホン化ポリマーを凝固析出させた。スルホン化ポリマーをミキサーで粉碎し、洗浄水のpHが4~5で一定になるまで、数回水洗を繰り返した。ポリマーをろ集後、熱風乾燥した。スルホン酸当量は、

2. 45ミリ当量/gであった。

【0130】（実施例11）参考合成例8で調製したスルホン化ポリアリーレンエーテルを、実施例1で用いた架橋NBR粒子を10重量%の複合化量になるように、同様の方法で複合化した。得られた特性を表1に示す。

【0131】参考例4

\*参考合成例8で調製したスルホン化ポリアリーレンエーテルに、ゴムを複合化させずにNMP溶液からキャストフィルムを作成し、同様に特性を測定した。結果を表1に示す。

【0132】

\* 【表1】

	スルホン酸 当量 (meq/g)	プロトン 伝導度 (S/cm)	引張強度 (MPa)	破断伸び (%)
実施例1	2.15	$2.36 \times 10^{-3}$	6.4	9
実施例2	1.88	$2.11 \times 10^{-3}$	6.4	10
実施例3	1.65	$1.43 \times 10^{-3}$	5.5	16
実施例4	2.13	$2.28 \times 10^{-3}$	6.0	9
実施例5	1.87	$2.03 \times 10^{-3}$	5.8	10
実施例6	2.13	$2.29 \times 10^{-3}$	6.8	8
実施例7	1.88	$2.11 \times 10^{-3}$	6.2	12
実施例8	2.17	$2.30 \times 10^{-3}$	6.3	8
実施例9	2.15	$2.19 \times 10^{-3}$	6.3	12
実施例10	1.89	$1.92 \times 10^{-3}$	6.5	16
比較例1	2.35	$2.70 \times 10^{-3}$	7.0	5
参考例1	1.13	測定不可	2.5	4.5
参考例2	2.12	$2.11 \times 10^{-3}$	4.0	3
参考例3	2.18	$2.42 \times 10^{-3}$	4.4	1.5
参考例4	2.45	$2.88 \times 10^{-3}$	5.2	6

【0133】

【発明の効果】本発明のスルホン化ポリマー組成物は、樹脂状の（A）スルホン化芳香族ポリマーと、エラストマー状の（B）架橋ゴムとが（C）有機溶媒により、

（A）成分の溶液中に（B）架橋ゴムが分散状態で均質化されているので、これより得られるフィルム（複合膜）は、プロトン伝導性を損なうことなく、スルホン化芳香族ポリマーのみからなる膜に比べて靱性を改善する

ことができる。したがって、本発明の複合化されたフィルムは、伝導膜として、広い温度範囲にわたって高いプロトン伝導性を有し、かつ基板、電極に対する密着性が優れ、脆くなく強度において優れており、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などの伝導膜として利用可能であり、この工業的意義は極めて大である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08L 21/00

識別記号

FI  
C08L 21/00

テマコード（参考）

(72) 発明者 尾上 浩一  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内  
(72) 発明者 山川 芳幸  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

Fターム（参考） 4F071 AA04 AA10 AA12X AA34X  
AA51 AA78 AH12 BA03 BB02  
BC01  
4J002 AC072 AC112 CH061 GQ00  
4J005 AA24 BD06

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**